

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-262036

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

(51)Int.Cl. G01N 37/00
G01B 7/34
H01J 37/28

(21)Application number : 07-061036

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 20.03.1995

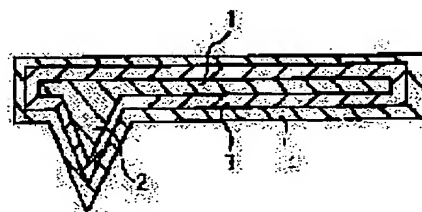
(72)Inventor : SUGIMURA HIROYUKI
NAKAGIRI NOBUYUKI
YAMAMOTO TAKUMA

(54) WATER-REPELLENT MICROPROBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-repellent microprobe which reduces an influence due to a change in the humidity of operating surroundings by forming a water-repellent organic molecular film on the outermost surface of a conductive probe.

CONSTITUTION: A conductive film 3 is formed on the surface of a cantilever which is composed of a leaf spring 1 and of a probe 2 formed on its tip, and an organic molecular film 4 is formed on the surface of the film 3. That is to say, the titanium film 3 having a film thickness of 20nm is vacuum-deposited so as to be formed on the surface of the cantilever made of silicon nitride. After that, the cantilever on which the film 3 has been formed is taken into the air so as to be left one whole day and night, and a spontaneous oxide film is grown on the surface of the film 3. Then, the cantilever and trimethylchlorosilane(TMCS) are put into an airtight container, and the container as a whole is heated to about 50° C. Then, the surface of the cantilever is exposed to the vapor of the TMCS, the surface of the titanium spontaneous oxide film is reacted with the TMCS, and the water-repellent organic molecular film 4 is formed on the surface. When the organic molecular film is used, the amount of adsorbed water between a sample and the probe 2 is reduced, and the influence of the humidity of operating surroundings can be reduced.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-262036

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 37/00			G 0 1 N 37/00	A
G 0 1 B 7/34			G 0 1 B 7/34	Z
H 0 1 J 37/28			H 0 1 J 37/28	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-61036

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 杉村 博之

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 中桐 伸行

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 山本 琢磨

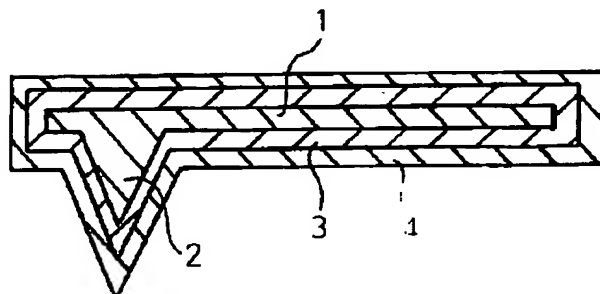
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 撥水性微小プローブ

(57) 【要約】

【目的】 作業環境の湿度の影響を少なくする。

【構成】 導電性の探針2を有する走査型プローブ顕微鏡用の微小プローブにおいて、導電性の探針2の最表面に撥水性の有機分子膜4を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性の探針を有する走査型プローブ顕微鏡用の微小プローブにおいて、前記導電性の探針の最表面に撥水性の有機分子膜を設けたことを特徴とする撥水性微小プローブ。

【請求項 2】 前記探針は少なくともその表面が IIB 属の金属からなり、前記有機分子膜は末端がメルカプト基からなる有機分子膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の撥水性微小プローブ。

【請求項 3】 前記有機分子膜は炭化水素基または該炭化水素基に含まれる水素の一部もしくはすべてがフッ素に置換された基を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の撥水性微小プローブ。

【請求項 4】 前記探針は少なくともその表面が酸化させることの可能な金属または半導体からなり、前記金属または半導体の表面を酸化することによって形成された酸化膜を更に有し、前記有機分子膜は前記酸化膜上に形成された有機シリコン分子膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の撥水性微小プローブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、走査型トンネル顕微鏡、走査型電気化学顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡等の走査型プローブ顕微鏡に用いられる導電性の微小プローブの構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、試料表面の微小な領域の測定を行うために走査型プローブ顕微鏡 (SPM) が用いられている。このような SPM には、例えば走査型トンネル顕微鏡 (STM)、走査型電気化学顕微鏡 (SECM) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) 等がある。

【0003】本発明者は J. Phys. Chem. 98 巻 (1994 年) 43 52-4357 において、このような SPM を用いて試料表面に微細な陽極パターンを形成する走査プローブ陽極酸化装置を提案している。この装置は、導電性の微小プローブと試料表面とを接触あるいは近接させることによってプローブと試料との間に吸着水を存在させ、かつ、プローブと試料との間に試料が陽極となるように電圧を印加することによって、試料表面の吸着水が存在する領域に陽極酸化反応を誘起する。つまり、このような局所的な陽極酸化反応を誘起させながら微小プローブを走査することによって微細な陽極酸化膜のパターンを試料表面上に描画することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の走査プローブ陽極酸化装置によって陽極酸化される試料の範囲は、導電性の探針と試料表面との間に存在する吸着水に大きく依存している。従って、探針の形状を加工

の分解能が高くなるようにしても試料表面の吸着水の量が多くなることによって試料を加工する分解能が悪くなるという問題点があった。つまり、従来の装置は加工の際の作業環境の湿度によってその分解能が左右されるという問題点があった。

【0005】図 5 に従来の装置における探針と試料との間に存在する吸着水と陽極酸化される領域 (被酸化領域) との関係を示す。図 5 (a) は作業環境の湿度が高い場合の説明図であり、図 5 (b) は作業環境の湿度が低い場合の説明図である。すなわち、図 5 (a) に示すように作業環境の湿度が高いと導電性の探針 51 と試料 54 との間に存在する吸着水の筒 52 が太くなるため、陽極酸化膜 53 が試料 54 に形成される領域 (被酸化領域) は吸着水の筒 52 の太さに応じて広くなり、微細加工の分解能が悪化する。逆に、作業環境の湿度が低い場合には、図 5 (B) に示すように、吸着水の筒 55 は十分細くなるため、陽極酸化膜 56 が試料 54 に形成される領域 (被酸化領域) は吸着水の筒 55 の太さに応じて狭くなり、分解能の高い微細加工が可能となる。

【0006】従って、従来の微細加工の精度は作業環境の湿度の変化に応じて探針と試料との間に存在する吸着水の筒の太さが変化するため、加工精度を一定にすることが困難であるという問題点を有していた。本発明は、以上の事情を鑑みてなされたものであり、作業環境の湿度の変化の影響を少なくすることの可能なプローブを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は、導電性の探針を有する走査型プローブ顕微鏡用の微小プローブにおいて、導電性の探針の最表面に撥水性の有機分子膜を設ける (請求項 1)。また、この場合 (請求項 1) に、探針は少なくともその表面が IIB 属の金属からなり、有機分子膜は末端がメルカプト基からなる有機分子膜とすることは好ましい (請求項 2)。

【0008】また、この場合 (請求項 2) に、有機分子膜が炭化水素基または該炭化水素基に含まれる水素の一部もしくはすべてがフッ素に置換された基を含むことは好ましい (請求項 3)。また、この場合 (請求項 1) に、探針は少なくともその表面が酸化させることの可能な金属または半導体からなり、金属または半導体の表面を酸化することによって形成された酸化膜を更に有し、有機分子膜を酸化膜上に形成された有機シリコン分子膜とすることは好ましい (請求項 4)。

【0009】

【作用】本発明の撥水性微小プローブは、少なくともその探針の表面が撥水性の有機分子膜で覆われているため、従来のプローブのようにその探針の表面が親水性であるものに比べて試料と探針との間に存在する吸着水の量を減らすことができる。従って、本発明のプローブを用いれば作業環境の湿度の変化の影響を少なくすること

ができる。また、本発明のプロープは、図5に示した試料と探針との間に存在する吸着水の筒の太さを従来のプロープに比べて十分に細くすることができるので、作業環境の湿度が高い場合においても高分解能の微細加工が可能となる。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限るものではない。図1は、本発明の第1実施例による撥水性プロープを示す概略断面図である。図1のプロープは、板バネ1と板バネ1の先端に形成された探針2とからなるカンチレバーと、カンチレバーの表面に形成された導電性膜3と、導電性膜2の表面に形成された有機分子膜4とを有する。

【0011】以下に、図1のプロープの製造方法について説明する。従来から原子間力顕微鏡（AFM）のプロープとして良く用いられている窒化シリコン製のカンチレバーの表面に膜厚20nmのチタン膜3（導電性膜）を真空蒸着によって形成する。その後、大気中にチタン膜3が形成されたカンチレバーを取り出し、チタン膜3表面に自然酸化膜を成長させるため、一昼夜そのまま放置する。次に、密閉容器の中にこのカンチレバーとトリメチルクロロシラン（TMCS： $(CH_3)_3Si-Cl$ ）とを入れ、容器全体を50℃に加熱した。この処理によって、カンチレバーの表面がTMCSの蒸気に曝され、チタン自然酸化膜表面とTMCSが反応して表面に撥水性の有機分子膜4が形成される。

【0012】以上のようにして、第1実施例による撥水性微小プロープを作製した。次に、第1実施例による撥水処理されたプロープと従来の親水性のプロープとの比較を行った。従来のプロープは、窒化シリコン性のカンチレバーにチタンを20nm真空蒸着したものを用いた。そして、従来のプロープと第1実施例による撥水性微小プロープとを原子間力顕微鏡に取り付け、図2に示すように、プロープ10のチタン膜と試料11とに直流電圧が印加されるように直流電源12を配置し、試料11を陽極酸化加工することによって比較した。また、試料11は、シリコン単結晶から切り出した（100）面ウエハである。試料11は、1%希フッ酸水溶液中で2分間洗浄することによって自然酸化膜が取り除かれ、その表面が水素終端化されたものを用いた。また、この装置はグローブボックスの内部に設置されており、作業環境の湿度等の周囲の環境を制御できるようになっている。

【0013】以下に陽極酸化加工実験の詳細と結果を説明する。プロープ10を約10nNの力でシリコン試料11表面に接触させる。力の検出および制御は原子間力顕微鏡によって行う。実験は窒素雰囲気中23℃で行った。接触状態を保ったまま、試料11が陽極になるように直流電源12によって+5.0Vの直流電圧をプロープと試料との間に印加し、試料表面を局所的に陽極酸化

した。

【0014】一定時間、電圧を印加した後、電圧を切って試料の形状を原子間力顕微鏡によってその場観察した。陽極酸化された部位が酸化に伴う体積膨張によって凸になっていることが確認できた。原子間力顕微鏡の画像から、凸部の直径（すなわち、陽極酸化された部分の直径）をもとめ、その直径と電圧印加時間との関係にあたる雰囲気湿度の影響をしらべた。

【0015】第1実施例の撥水性微小プロープを用いた時の結果を図3に示し、比較例である従来のプロープを用いた時の結果を図4に示す。図3に示されるように、撥水処理を施したプロープでは、陽極酸化された部位の大きさの湿度依存性が小さく、湿度90%という高湿度環境下で20分間という長時間加工を行っても直径100nm以下の領域しか陽極酸化されなかった。

【0016】これに対して、図4に示すように、撥水処理をしていない従来のプロープでは、湿度が高くなると急激に陽極酸化される範囲が広がり、湿度が90%で陽極酸化時間を20分間とした場合は、直径2μmもの領域まで陽極酸化されてしまった。以上の様に、第1実施例による撥水性微小プロープを用いることによって試料と探針との間に存在する吸着水の量を減らすことができるので、従来のプロープに比べて作業環境の湿度の影響を少なくすることが可能となった。

【0017】尚、第1実施例では図1に示されるように、撥水処理のために有機分子膜4をプロープの表面全体に形成したが、少なくとも探針2の表面が有機分子膜4で覆われていれば良い。また、第1実施例では、撥水処理のためにトリメチルクロロシランを用いたが、これ以外のモノクロロアルキルシラン類であるフェニルジメチルクロロシラン等を用いても良いし、ジメチルジクロロシランやオクタデシルトリクロロシランのような、ジクロロ、トリクロロ有機シラン類を用いても良い。また、オクタデシルトリメトキシシランのようなアルコキシシラン類を用いても良い。また、ヘキサメチルジシラザンのようなシラザン類やテトラメチルジシロキサンのようなシロキサン類を用いても良い。また、これらのシラン類の一部がフッ素に置換されたフッ素系シラン類を用いても良い。

【0018】また、第1実施例では、撥水性の有機分子膜をプロープ表面に形成するために、気相法を用いたが、上記シラン化合物を有機溶剤に溶かしそれにプロープを浸漬して処理を行う液相法を用いても良い。また、導電体が金のような周期律表IIB族の金属もしくはそれらの合金から構成されている場合には、例えばアルキルチオール類のように、末端がメルカプト基であり、他の部分が少なくとも炭化水素基、または、炭化水素基の水素の一部若しくは全てがフッ素に置換された基を含む有機分子膜をその表面に化学吸着させることによってプロープに撥水性を持たしても良い。

【0019】また、第1実施例では、撥水性プローブを走査プローブ陽極酸化による微細加工に用いて説明したが、吸着水の影響を受ける他の走査型プローブ顕微鏡による計測、例えば走査型容量顕微鏡等のプローブとしても用いることができる。また、第1実施例では、撥水性微小プローブとして原子間力顕微鏡に良く用いられている探針を有する板バネのものをを用いて説明したが、STM等に用いられている導電性の探針のみからなるプローブに撥水处理を行って用いても良い。また、撥水处理を施すために有機分子膜をプローブに形成する領域は第1実施例のようにプローブ全体である必要は必ずしも無く、少なくとも探針の先端の領域に有機分子膜を形成すれば良い。

【0020】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、本発明では、プローブに撥水性の有機分子膜を設けることによって、環境湿度の変化の影響を受けにくくなるため、本発明のプローブを用いて行う加工や測定を安定した分解能で行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例による撥水性微小プローブを示す概略断面図である。

【図2】本発明の第1実施例及び比較例によるプローブを用いた走査プローブ陽極酸化装置を示す概念図であ *

＊る。

【図3】本発明の第1実施例による撥水性微小プローブを用いて、水素終端化シリコン表面を陽極酸化したときの、陽極酸化領域の直径の作業環境の湿度及び酸化時間依存性を示す図である。

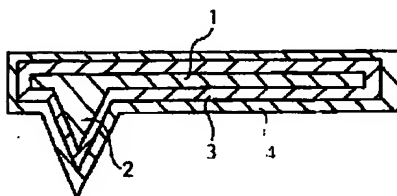
【図4】従来の導電性プローブを用いて、水素終端化シリコン表面を陽極酸化したときの、陽極酸化領域の直径の作業環境の湿度及び酸化時間依存性を示す図である。

【図5】探針と試料との間に存在する吸着水と陽極酸化される領域（被酸化領域）との関係を示す概略説明図である。

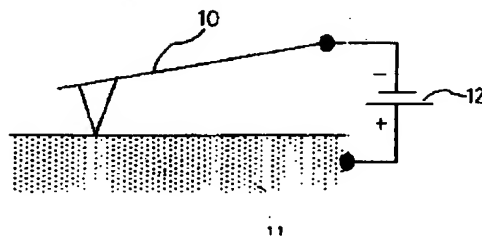
【符号の説明】

- 1・・・板バネ
- 2・・・探針
- 3・・・導電性膜
- 4・・・有機分子膜
- 10・・・プローブ
- 11・・・試料
- 12・・・直流電源
- 51・・・導電性の探針
- 52、55・・・吸着水の筒
- 53、56・・・陽極酸化膜
- 54・・・試料

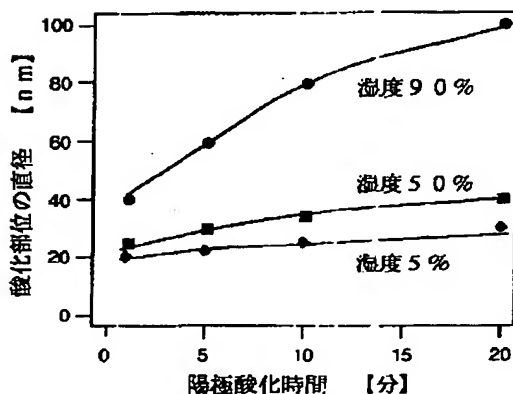
【図1】



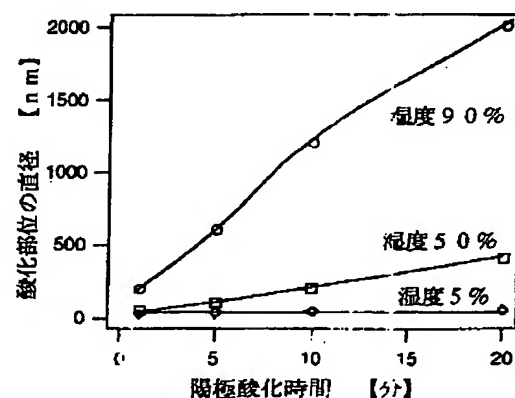
【図2】



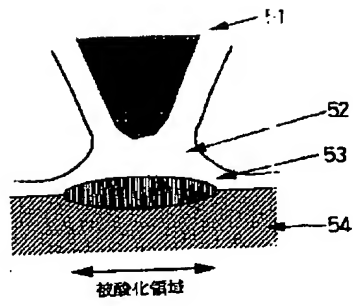
【図3】



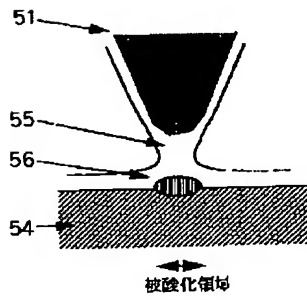
【図4】



【図5】



(a)



(b)